

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : 2 769 924  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)  
(21) N° d'enregistrement national : 97 13096  
(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 30 B 25/04, C 30 B 25/20, 29/38, H 01 L 33/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.10.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.04.99 Bulletin 99/16.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACT SCIENT ET TECH — FR.

(72) Inventeur(s) : BEAUMONT BERNARD, GIBART PIERRE, GUILLAUME JEAN CLAUDE, NATAF GILLES, VAILLE MICHEL et HAFFOUZ SOUIFEN.

(73) Titulaire(s) :

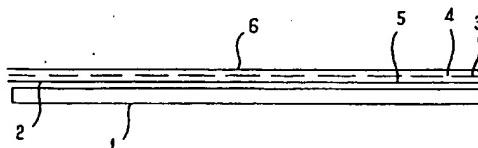
(74) Mandataire(s) : REGIMBEAU.

(54) PROCÉDÉ DE REALISATION D'UNE COUCHE EPITAXIALE DE NITRURE DE GALLIUM, COUCHE EPITAXIALE DE NITRURE DE GALLIUM ET COMPOSANT OPTOELECTRONIQUE MUNI D'UNE TELLE COUCHE.

(57) La présente invention concerne un procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) comprenant le dépôt sur un substrat (1) d'une couche mince de nitrure de gallium (2), caractérisé en ce que :

- l'on dépose sur ladite couche mince de nitrure de gallium une couche de diélectrique (3),
- on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures ponctuelles (4) et à exposer les zones (5) de ladite couche mince de nitrure de gallium en regard,
- on reprend le substrat épitéxé et gravé dans des conditions de dépôt, par épitaxie, de nitrure de gallium de façon à induire le dépôt de motifs nitrure de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotropique et latérale desdits motifs (6).

L'invention concerne également les couches de nitrure de gallium susceptibles d'être obtenues par le procédé.



FR 2 769 924 - A1



La présente invention concerne un procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrate de gallium (GaN) ainsi que les couches épitaxiales de nitrate de gallium (GaN) susceptibles d'être obtenues par ledit procédé. Un tel procédé permet d'obtenir des couches de nitrate de gallium d'excellente qualité.

5 Elle concerne également les dispositifs optiques à courte longueur d'onde ou les dispositifs électroniques à haute puissance et haute fréquence munis d'une telle couche épitaxiale de nitrate de gallium.

Elle concerne notamment les composants optoélectroniques élaborés sur de telles couches de nitrate de gallium.

10 On connaît des procédés pour obtenir des couches relativement épaisses de GaN, par exemple de 100 à 200 micromètres. La méthode couramment utilisée est l'épitaxie en phase vapeur à partir de chlorures et d'hydrures (HVPE). On utilise soit des substrats de saphir, soit des couches de GaN sur saphir de 200 micromètres d'épaisseur fabriquées par épitaxie en Phase Vapeur par Pyrolyse 15 d'Organométalliques (EPVOM). Toutefois, le désaccord entre le saphir et le GaN est tel que l'accumulation de contraintes dans les couches conduit à des fissures et empêche d'enlever le substrat de saphir. Toutes les innovations expérimentales (traitement de la surface du saphir en début de croissance par GaCl, dépôt d'une couche intermédiaire ZnO), n'ont pas permis de résoudre ce problème.

20 Actuellement les couches de GaN relativement épaisses présentent une largeur de raie de double diffraction X (DDX) de l'ordre d'au mieux 300 arcsec, ce qui signifie que la qualité cristallographique n'excède pas celle des couches élaborées en EPVOM ou en Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM).

En d'autres termes, aucun substrat potentiel, saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO<sub>2</sub>, 25 n'est idéal pour l'épitaxie des nitrures (désaccord de maille et coefficient de dilatation thermique trop élevé, instabilité thermique).

On connaît par ailleurs depuis longtemps l'effet laser (par pompage optique) sur GaN. Bien que des diodes laser à base de nitrate III-V aient été réalisées, la qualité cristalline des couches de nitrures qui constituent la structure de ces lasers 30 est très moyenne. On a mesuré des densités de dislocation allant de 10<sup>9</sup> à 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>.

En fait, les défauts liés à l'obtention de couches épitaxiales de GaN relativement épaisses indiquées ci-dessus ont considérablement ralenti le

développement des diodes laser pourvues de telles couches : résiduel n élevé, absence de monocristaux et de substrats appropriés, impossibilité de réaliser le dopage p.

La publication Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, J. Cryst. Growth, 144, 133 (1994) décrit la croissance sélective de nitre de gallium par EPVOM sur des substrats de saphir sur lesquels a été déposée une couche mince de nitre de gallium masquée par une couche de  $\text{SiO}_2$  gravée pour dégager des bandes continues de nitre de gallium.

Cependant, l'épitaxie localisée ainsi réalisée ne met en oeuvre ni la croissance latérale ni l'anisotropie de croissance telle qu'elle sera décrite ci-après.

Le procédé selon l'invention a pour objet d'obtenir des couches cristallines permettant la réalisation de dispositifs optoélectroniques (diodes laser notamment) présentant des performances et des durées de vie supérieures à celles obtenues précédemment.

Les inventeurs ont trouvé que le traitement d'un substrat par un dépôt d'un diélectrique approprié, suivi d'un dépôt de nitre de gallium, suivi lui-même d'un recuit thermique, induit la formation d'îlots de nitre de gallium quasi sans défauts.

La coalescence de tels îlots engendrés par le traitement thermique conduit à une couche de nitre de gallium d'excellente qualité.

L'invention concerne en premier lieu un procédé de réalisation d'une couche de nitre de gallium (GaN), caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt sur un substrat d'une couche de diélectrique fonctionnant comme un masque et la reprise du substrat masqué par du nitre de gallium, dans des conditions de dépôt par épitaxie, de façon à induire le dépôt de motifs de nitre de gallium et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs. On peut également employer le terme d'« îlots » au lieu de « motifs ».

Le substrat présente une épaisseur de quelques centaines de micromètres généralement (environ 200 micromètres notamment) et peut être choisi dans le groupe constitué par le saphir,  $\text{ZnO}$ , 6H-SiC,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Le substrat est de préférence traité préalablement par nitruration.

Le diélectrique est de préférence du type  $\text{SixNy}$ , notamment  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . On cite également le  $\text{SiO}_2$  mais d'autres diélectriques bien connus pourraient être utilisés. On réalise le dépôt du diélectrique dans la chambre de croissance du niture de gallium à partir de silane et d'ammoniac.

5 De préférence, le gaz vecteur est un mélange  $\text{N}_2, \text{H}_2$ .

Selon un premier mode de réalisation, la couche de diélectrique est une monocouche atomique, où une couverture de l'ordre du plan atomique, dont l'épaisseur est de quelques Angströms.

Le substrat est ensuite repris par épitaxie en EPVOM. Il se développe des 10 motifs ou îlots réguliers. L'examen en microscopie électronique en haute résolution montre que la densité de dislocations de GaN dans les motifs ou îlots réguliers, qui a donc cru sans contraintes d'hétéroépitaxie, est très inférieure à celle qui se produit par le dépôt direct de niture de gallium sur le substrat. Ainsi, la croissance de GaN, qui s'effectue latéralement selon les directions [10 10], sur une surface de 15 diélectrique donc sans être en relation épitaxiale avec le substrat de saphir, conduit à une bien meilleure qualité cristalline de GaN que les procédés habituels. Après obtention d'un réseau de motifs réguliers, la croissance peut être poursuivie, soit en EPVOM soit en HVPE. Elle s'effectue latéralement, jusqu'à coalescence des îlots. Ces surfaces résultant de la coalescence d'îlots présentent une qualité cristalline 20 supérieure aux couches hétéroépitaxiées sur saphir.

Le dépôt de niture de gallium s'effectue généralement en deux étapes. Une première étape à une température d'environ  $600^\circ\text{C}$  pour le dépôt d'une couche tampon, puis à température plus élevée (environ  $1000-1100^\circ\text{C}$ ) pour la croissance d'une éprouvette.

25 Selon un second mode de réalisation, l'invention concerne un procédé caractérisé en ce que l'on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures et à exposer les zones du substrat en regard et l'on reprend le substrat masqué et gravé dans des conditions de dépôt, par épitaxie, de niture de gallium de façon à induire le dépôt de motifs de niture de gallium sur les zones en regard et la 30 croissance anisotrope et latérale desdits motifs, la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.

Selon un troisième mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN), comprenant le dépôt sur un substrat d'une couche mince de nitre de gallium caractérisé en ce que :

- 5        - l'on dépose sur ladite couche mince de nitre de gallium une couche de diélectrique,
- on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures et à exposer les zones de ladite couche mince de nitre de gallium qui sont en regard,
- on reprend le substrat épitaxié, masqué et gravé dans des conditions de 10 dépôt, par épitaxie, de nitre de gallium de façon à induire le dépôt de motifs nitre de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs, la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.

Le procédé selon l'invention est remarquable en ce qu'il limite la densité de 15 défauts générés par le désaccord de paramètre entre GaN et le substrat par une méthode combinant l'épitaxie localisée, l'anisotropie de croissance et la croissance latérale ce qui permet de limiter les contraintes d'épitaxie.

Le procédé selon l'invention fait appel à des techniques de dépôt et de gravure bien connues de l'homme du métier.

20        Selon le deuxième mode de réalisation, dans la chambre de croissance on réalise le dépôt d'un diélectrique de quelques nanomètres d'épaisseur. Ensuite, par photolithographie, on définit des ouvertures dans la couche de diélectrique exposant ainsi des zones micrométriques de la surface du substrat.

Le substrat, masqué et gravé, est repris en EPVOM.

25        Le substrat présente une épaisseur de quelques centaines de micromètres généralement (environ 200 micromètres notamment) et peut être choisi dans le groupe constitué par le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO<sub>2</sub>, LiGaO<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le diélectrique est de préférence du type Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, notamment Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. On cite également le SiO<sub>2</sub> mais d'autres diélectriques bien connus pourraient être utilisés.

30        On réalise le dépôt du diélectrique dans la chambre de croissance du nitre de gallium à partir de silane et d'ammoniac directement sur le substrat tel que décrit ci-dessus.

Selon le troisième mode de réalisation, le nitrate de gallium est d'abord épitaxié en EPVOM sur le substrat. Puis dans la chambre de croissance on réalise le dépôt d'un diélectrique de quelques nanomètres d'épaisseur. Ensuite, par photolithographie, on définit des ouvertures dans la couche de diélectrique exposant ainsi des zones micrométriques de la surface de nitrate de gallium.

Le substrat épitaxié, masqué et gravé est repris en EPVOM. Le substrat présente une épaisseur de quelques centaines de micromètres généralement (environ 200 micromètres notamment) et peut être choisi dans le groupe constitué par le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO<sub>2</sub>, LiGaO<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le diélectrique est de préférence du type Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, notamment Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. On cite également le SiO<sub>2</sub> mais d'autres diélectriques bien connus pourraient être utilisés. On réalise le dépôt du diélectrique dans la chambre de croissance du nitrate de gallium à partir de silane et d'ammoniac immédiatement après le dépôt de nitrate de gallium.

La gravure du diélectrique est notamment réalisée par photolithographie. On définit des ouvertures ponctuelles ou sous forme de bandes dans la couche de substrat ou de nitrate de silicium exposant ainsi sur un motif micrométrique la surface de nitrate de gallium. Les ouvertures sont de préférence des polygones réguliers, notamment de forme hexagonale. Avantageusement, les ouvertures ponctuelles sont inscrites dans un cercle de rayon inférieur à 10 micromètres, tandis que les ouvertures en forme de bandes ont une largeur inférieure à 10 micromètres, la longueur des bandes n'étant limitée que par la dimension du substrat.

L'espacement des ouvertures est régulier et doit permettre l'épitaxie localisée de nitrate de gallium puis la croissance anisotrope et latérale.

En général, la proportion de surface de substrat ou de nitrate de gallium dégagée par rapport à la surface totale du substrat est comprise entre 5 et 80 %, de préférence entre 5 et 50%.

On a trouvé que les atomes de gallium ne se déposaient pas sur le diélectrique et, en d'autres termes, que cette surface gravée de diélectrique permettait la concentration des atomes de gallium sur les ouvertures.

Le substrat est ensuite repris par épitaxie en EPVOM. Il se développe des motifs ou îlots réguliers. L'examen en microscopie électronique en haute résolution montre que la densité de dislocations de GaN dans les motifs ou îlots réguliers, qui a donc cru sans contraintes d'hétéroépitaxie, est très inférieure, dans le cas de la 5 troisième variante, à celle existant dans la première couche de GaN. Ainsi, la croissance de GaN, qui s'effectue latéralement selon les directions [10 10], sur une surface de diélectrique donc sans être en relation épitaxiale avec le substrat de saphir, conduit à une bien meilleure qualité cristalline de GaN que les procédés habituels. Après obtention d'un réseau de motifs réguliers, la croissance peut être 10 poursuivie, soit en EPVOM soit en HVPE. Elle s'effectue latéralement, jusqu'à coalescence des îlots. Ces surfaces résultant de la coalescence d'îlots présentent une qualité cristalline supérieure aux couches hétéroépitaxiées sur saphir.

L'originalité du procédé consiste donc à utiliser l'anisotropie de croissance pour induire une croissance latérale allant jusqu'à la coalescence et obtenir ainsi une 15 couche continue de GaN, sans contraintes. La croissance latérale s'effectue à partir de motifs ou îlots de nitride de gallium présentant des densités de défauts réduites, lesdits motifs étant obtenus par épitaxie localisée.

Selon une variante, la reprise en épitaxie est effectuée par du nitride de gallium non dopé.

20 Selon une autre variante, la reprise en épitaxie est effectuée par du nitride de gallium dopé avec un dopant choisi dans le groupe constitué par le magnésium, le zinc, le cadmium, le beryllium, le calcium, le carbone, notamment avec du magnésium. On a trouvé en effet que le dopage du nitride de gallium par un agent dopant, notamment le magnésium, modifiait le mode de croissance de GaN et 25 conduisait à une augmentation relative de la vitesse de croissance selon les directions <10 11> par rapport à la vitesse de croissance selon la direction [0001]. De préférence, le rapport dopant/Ga en mole est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 1, avantageusement inférieur à 0,2.

30 L'invention est également relative aux couches épitaxiales de nitride de gallium, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par le procédé ci-dessus. Avantageusement ces couches présentent une densité de défauts

inférieure à celles obtenues dans l'art antérieur, notamment inférieur à environ  $10^9 \cdot \text{cm}^{-2}$ .

De préférence, la couche épitaxiale présente une épaisseur comprise entre 1 et 1000 micromètres et éventuellement en ce qu'elle est auto-supportée après 5 séparation du substrat.

L'invention trouve une application particulièrement intéressante dans la réalisation de diodes laser munies d'une couche épitaxiale de nitre de gallium décrite précédemment.

On va décrire maintenant plusieurs modes de réalisations du procédé selon 10 l'invention en relation avec les figures 1 à 6 et les exemples.

- La figure 1 est une vue schématique en coupe transversale d'une couche de nitre de gallium selon l'invention.
- La figure 2 est une photographie montrant des motifs pyramidaux réguliers formés lors de l'épitaxie localisée par du nitre de gallium non dopé, lorsque 15 les ouvertures dans le diélectrique sont ponctuelles.
- La figure 3 est une vue en coupe perpendiculaire à la direction [11-20] d'une pyramide hexagonale tronquée, localisée de nitre de gallium.
- La figure 4 montre la variation des valeurs en  $\mu\text{m}$   $W_T$ ,  $W_B$  et  $H$ , en fonction du temps de croissance en mn.  $W_T$ ,  $W_B$  et  $H$  sont définis sur la Figure 3.
- 20 - La figure 5 montre la variation des vitesses de croissance normalisées au flux molaire de TMGA dans les directions [0001] et <10 11> en fonction du rapport molaire Mg/Ga en phase vapeur.
- La figure 6 est une photographie des pyramides observées obtenues par reprise 25 en épitaxie localisée avec GaN dopé par le magnésium. La figure 6 montre l'effet avantageux du dopant Magnésium sur le mode de croissance de GaN en ce qu'il permet d'obtenir beaucoup plus rapidement la coalescence des motifs aboutissant à la formation d'une couche continue de nitre de gallium sans contrainte de relation d'épitaxie.
- La figure 7 est une photographie des pyramides obtenues en cours de croissance 30 selon l'exemple 4.

Exemple 1 : Dépôt d'une couche de nitre de gallium non dopé.

On utilise un réacteur vertical approprié opérant à pression atmosphérique pour l'épitaxie en Phase Vapeur par Pyrolyse d'Organométalliques. Sur un substrat de saphir (0001) 1 de 200 µm d'épaisseur on dépose par épitaxie une couche mince de 5 nitre de gallium 2 de 2 µm d'épaisseur, en Phase Vapeur par Pyrolyse d'Organométalliques à 1080°C. La source de gallium est le Triméthylgallium (TMGa) et la source d'azote est l'ammoniac. Une telle méthode est décrite dans de nombreux documents.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

10 Le véhicule gazeux est un mélange d'H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> en proportions égales (4sl/mn). L'ammoniac est introduit par un conduit séparé (2sl/mn).

15 Après la croissance de la première éprouvette de nitre de gallium, une fine couche d'un film 3 de nitre de silicium est déposée en tant que masque pour la croissance sélective ultérieure de nitre de gallium en utilisant SiH<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub> à un débit de 50 sccm et 2 slm, respectivement.

20 Les observations au microscope à transmission d'électrons sur des coupes transversales montrent que le masque obtenu forme une couche continue amorphe ayant une épaisseur d'environ 2 nm. Comme la stoechiométrie de ce film n'a pas été mesurée on utilisera pour la suite de cet exposé le terme SiN. Il semble néanmoins que la stoechiométrie corresponde au terme Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Bien qu'extrêmement fine, cette couche de SiN s'est révélée être un masque parfaitement sélectif. La gravure par photolithographie et attaque ionique réactive est alors effectuée pour dégager des ouvertures hexagonales 4 circonscrites par un cercle de 10 µm de diamètre. La distance entre les centres de deux ouvertures voisines dans le masque est de 15 µm. La reprise en épitaxie sur les zones 5 de nitre de gallium exposées pour déposer le nitre de gallium est effectuée sur les échantillons gravés dans des conditions similaires à celles utilisées pour la croissance standard de nitre de gallium à l'exception du débit de TMGa. Celui-ci est fixé à une valeur plus faible (typiquement 16 µMole/mn pour les expériences avec le nitre de gallium non dopé) afin d'éviter les vitesses de croissance élevées résultant de la collecte très efficace vers les zones 5 des atomes de gallium rencontrant la surface du masque.

L'épitaxie localisée révèle une vitesse de croissance de nitrite de gallium 6 dans la direction [0001]  $V_c$  pratiquement proportionnelle à l'espacement entre deux ouvertures.

De plus, aucune nucléation n'est observée sur SiN même pour des espacements importants. On en conclut donc que la nucléation et la croissance de GaN s'effectue sélectivement dans les ouvertures 5. Par conséquent les surfaces masquées se comportent comme des concentrateurs dirigeant les atomes vers les ouvertures.

Les vitesses de croissance sont mesurées soit *in situ* par réflectométrie laser, soit ensuite par mesure en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur les vues de dessus ou des coupes.

La figure 2 est une photographie au MEB montrant le développement des pyramides.

La figure 3 est une vue en coupe perpendiculaire à la direction [11-20] d'une pyramide hexagonale localisée de nitrite de gallium, tronquée.  $W_t$ ,  $W_B$  et  $H$  sont fonction du temps  $t$ .  $\theta_R$  est l'angle entre (0001) et (10-11) délimitant les plans.  $W_{B0}$  est la largeur des ouvertures dans le masque SiN.

La figure 4 montre la variation des valeurs  $W_t$ ,  $W_B$  et  $H$  en  $\mu\text{m}$  en fonction du temps de croissance en mn. A partir des régressions linéaires par les points expérimentaux, on obtient les résultats suivants :

$$V_R = 2,1 \mu\text{m} / \text{h} \text{ (vitesse latérale selon la direction [10-11])},$$

$$V_C = 13 \mu\text{m} / \text{h} \text{ (vitesse selon la direction [0001])},$$

$$W_{B0} = 7,6 \mu\text{m},$$

$$\theta_R = 62,1^\circ.$$

Lorsque  $W_t = 0$  à  $t_0$  (la pyramide présente un sommet de largeur nulle), la hauteur  $H$  varie à une vitesse plus faible donnée par la formule  $V_R/\cos(\theta_R)$ .

On notera que  $V_C$  est extrêmement élevée comparé à la vitesse de  $1 \mu\text{m} / \text{h}$  mesurée pour une épitaxie standard sur un substrat (0001) utilisant la même composition de la phase vapeur. De ce fait le rapport  $V_R/V_C$  est seulement de 0,15 environ.

Exemple 2 : Dépôt d'une couche de nitrure de gallium avec adjonction de magnésium dans la phase gazeuse.

L'expérience de l'exemple 1 est reproduite à l'exception du fait que l'on introduit 2,8  $\mu$  Mole/mn de  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  en phase vapeur. Les conditions utilisées sont : temps de croissance 30mn, température de croissance 1080°C, TMGa 16  $\mu$ Mole/mn,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$  2sl/mn pour chacun.

La figure 6 montre que la présence de magnésium accroît le rapport  $V_R/V_C$  bien au delà du seuil  $\cos(\theta_R)$  et par conséquent la facette supérieure (0001) s'élargit. La sélectivité de la croissance n'est pas affectée par la présence de  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  mais l'anisotropie de croissance est avantageusement modifiée.

Exemple 3 : Influence du rapport molaire Mg/Ga

La figure 5 montre la variation des vitesses de croissance normalisées au flux molaire de TMGA dans les directions [0001] et [10-11] en fonction du rapport molaire Mg/Ga en phase vapeur.

En pratique, on a choisi de maintenir un flux constant de  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  et de faire varier la quantité de TMGA. Cela permet de s'assurer que la concentration de Mg disponible à la surface des îlots de croissance est identique pour tous les échantillons.

Du fait que la croissance est linéairement contrôlée par la quantité de gallium fournie, on normalise les vitesses de croissances pour les comparer.

$V^N_C$  décroît rapidement de 0,8 à 0,1  $\mu\text{m}/\text{h}/\mu\text{Mole}$ , tandis que  $V^N_R$  augmente de 0,16 à 0,4  $\mu\text{m}/\text{h}/\mu\text{Mole}$  quand le rapport molaire Mg/Ga varie de 0 à 0,17. La ligne en pointillé est la courbe du rapport  $V_R/V_C$  obtenue par extrapolation.

L'ordonnée de droite est  $V_R/V_C$ .

Cette courbe montre que l'incorporation de Mg permet un contrôle aisément de la structure pyramidale en modifiant l'anisotropie de croissance. Cela suggère que Mg agisse comme un surfactant favorisant l'adsorption de gallium sur les faces {10 11} mais à l'inverse l'empêchant sur les faces (0001).

Exemple 4 : Dépôt d'une couche de nitrule de gallium non dopé directement sur un substrat masqué par un diélectrique.

On utilise un réacteur vertical approprié opérant à pression atmosphérique pour l'épitaxie en Phase Vapeur par Pyrolyse d'Organométalliques.

5 Un substrat de saphir (0001) de 200 µm d'épaisseur est préparé chimiquement par dégraissage et décapage dans une solution  $H_2SO_4 : H_3PO_4$  dans un rapport 3 :1. Après une étape de nitruration effectuée à environ 1050-1080°C pendant 10 minutes en présence de  $NH_3$ , on dépose un couche de SiN pendant un temps très court de manière à obtenir une couche de quelques Angströms  
10 d'épaisseur.

Après achèvement de cette étape, une couche de GaN de 23-30 nm d'épaisseur est déposée à 600°C. Puis on assure la croissance des épicouches à 1080°C comme dans les exemples précédents.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

15 Le véhicule gazeux est un mélange d' $H_2$  et  $N_2$  en proportions égales (4sl/mn). L'ammoniac est introduit par un conduit séparé (2sl/mn).

Les étapes successives sont suivies par réflectométrie laser (LR) et Microscopie Electronique par Transmission (TEM).

20 Lorsque la température approche des 1060°C on note que la réflectivité de la couche tampon diminue soudainement. La couche de tampon initialement continue est alors convertie en une couche discontinue formée d'ilots de nitrule de gallium. Après ce stade, la croissance des îlots s'effectue de manière latérale et verticale, puis ces îlots tendent à prendre la forme de pyramides tronquées (cf. figure 7) dont la coalescence se poursuit pour conduire à une surface plane.

25 Les couches finies sont planes. La densité de dislocation atteint au maximum  $10^9 cm^{-2}$  et au minimum  $7.10^8 cm^{-2}$ .

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt sur un substrat (1) d'une couche de diélectrique (3) fonctionnant comme un masque et la reprise du substrat masqué par du nitre de gallium, dans des conditions de dépôt par épitaxie, de façon à induire le dépôt de motifs de nitre de gallium et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.  
5
2. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est choisi dans le groupe constitué par le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO<sub>2</sub>.  
10
3. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de diélectrique est une couche de type Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.  
15
4. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche de diélectrique est une monocouche atomique ou une couverture de l'ordre d'un plan atomique.  
20
5. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures et à exposer les zones du substrat en regard et l'on reprend le substrat masqué et gravé dans des conditions de dépôt, par épitaxie, de nitre de gallium de façon à induire le dépôt de motifs de nitre de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.  
25
6. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant le dépôt sur un substrat (1) d'une couche mince de nitre de gallium (2), caractérisé en ce que :  
30
  - l'on dépose sur ladite couche mince de nitre de gallium une couche de diélectrique (3),

- on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures (4) et à exposer les zones (5) de ladite couche mince de nitre de gallium en regard,
  - on reprend le substrat épitaxié masqué et gravé dans des conditions de dépôt, par épitaxie, de nitre de gallium de façon à induire le dépôt de motifs de nitre de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.
7. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les ouvertures sont des ouvertures ponctuelles ou sont sous forme de bandes.
8. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon la revendication 7, caractérisé en ce que les ouvertures ponctuelles sont des polygones réguliers, notamment de forme hexagonale.
9. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon les revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que les ouvertures ponctuelles sont inscrites dans un cercle de rayon inférieur à 10µm.
10. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon la revendication 7, caractérisé en ce que les ouvertures sous forme de bandes ont une largeur inférieure à 10µm.
11. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que la proportion de substrat ou de nitre de gallium dégagée par rapport à la surface de totale du substrat est comprise entre 5 et 80%, avantageusement 5 et 50%.
12. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat masqué, éventuellement épitaxié et gravé est repris par du nitre de gallium non dopé.
13. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le substrat masqué, éventuellement épitaxié et gravé, est repris par du nitre de gallium dopé avec un dopant choisi dans le groupe constitué par le magnésium, le zinc, le cadmium, le beryllium, le calcium, le carbone, le silicium, le germanium.

14. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon la revendication 13, caractérisé en ce que le rapport dopant/Ga en mole est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 1, de préférence compris entre 0 et 0,2.

5 15. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitre de gallium (GaN) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz vecteur est un mélange N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>.

16. Couche épitaxiale de nitre de gallium, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15.

10 17. Couche épitaxiale de nitre de gallium selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle présente une épaisseur comprise entre 1µm et 1000 µm et en ce qu'elle est éventuellement séparée de son substrat.

18. Composant optoélectronique notamment diode laser, caractérisé en ce qu'ils sont munis d'une couche épitaxiale de nitre de gallium selon l'une des revendications 16 ou 17 .

2769924

116

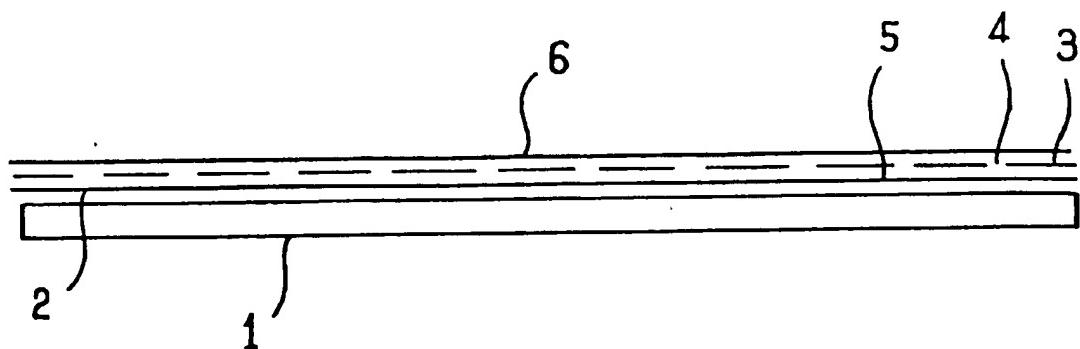


FIG. 1

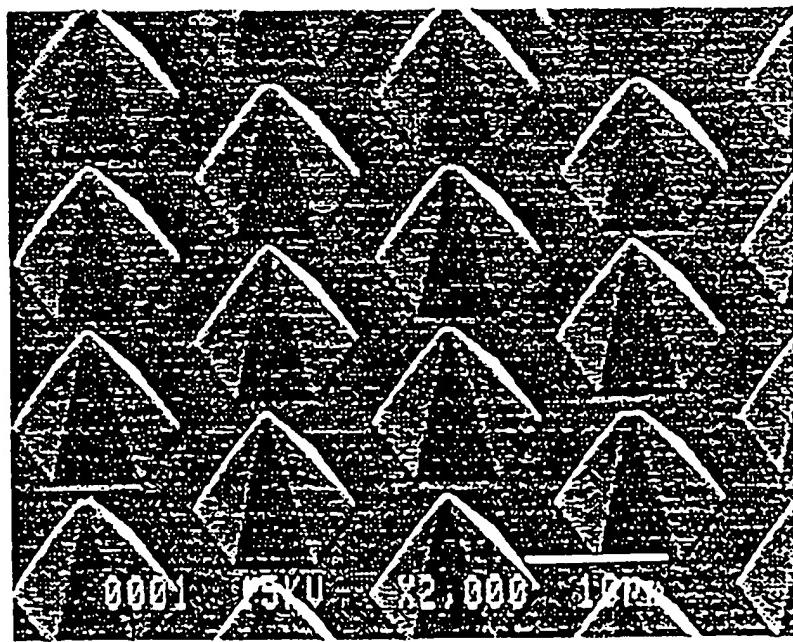


Fig. 2

2 / 6

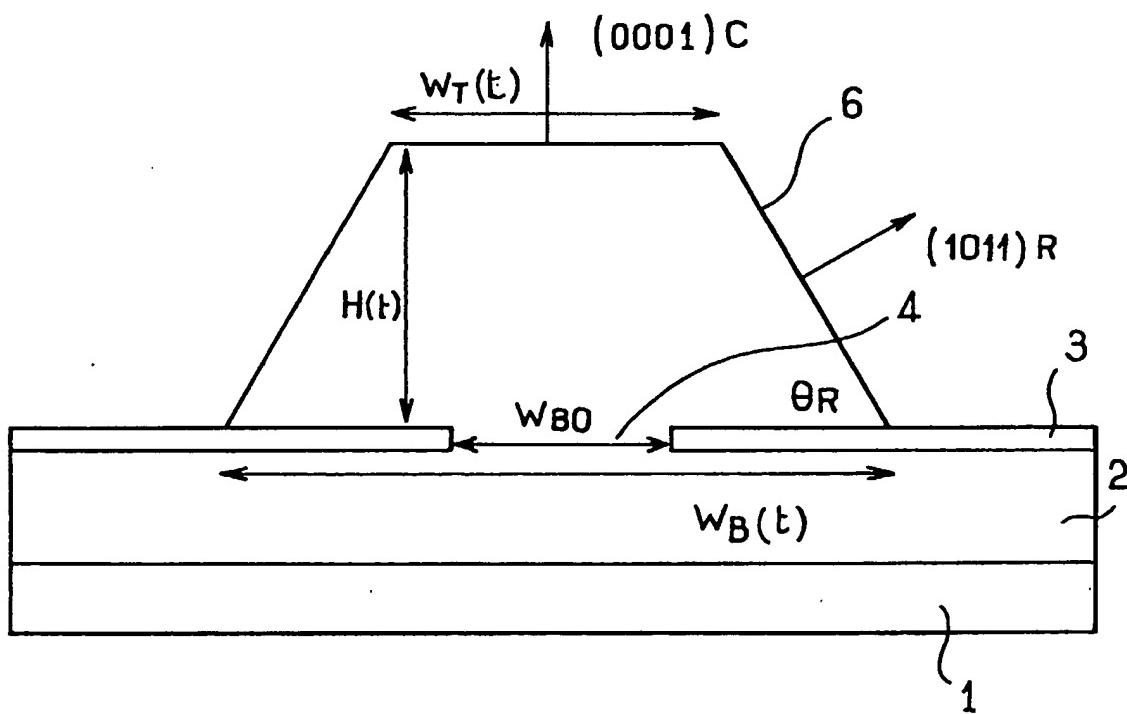
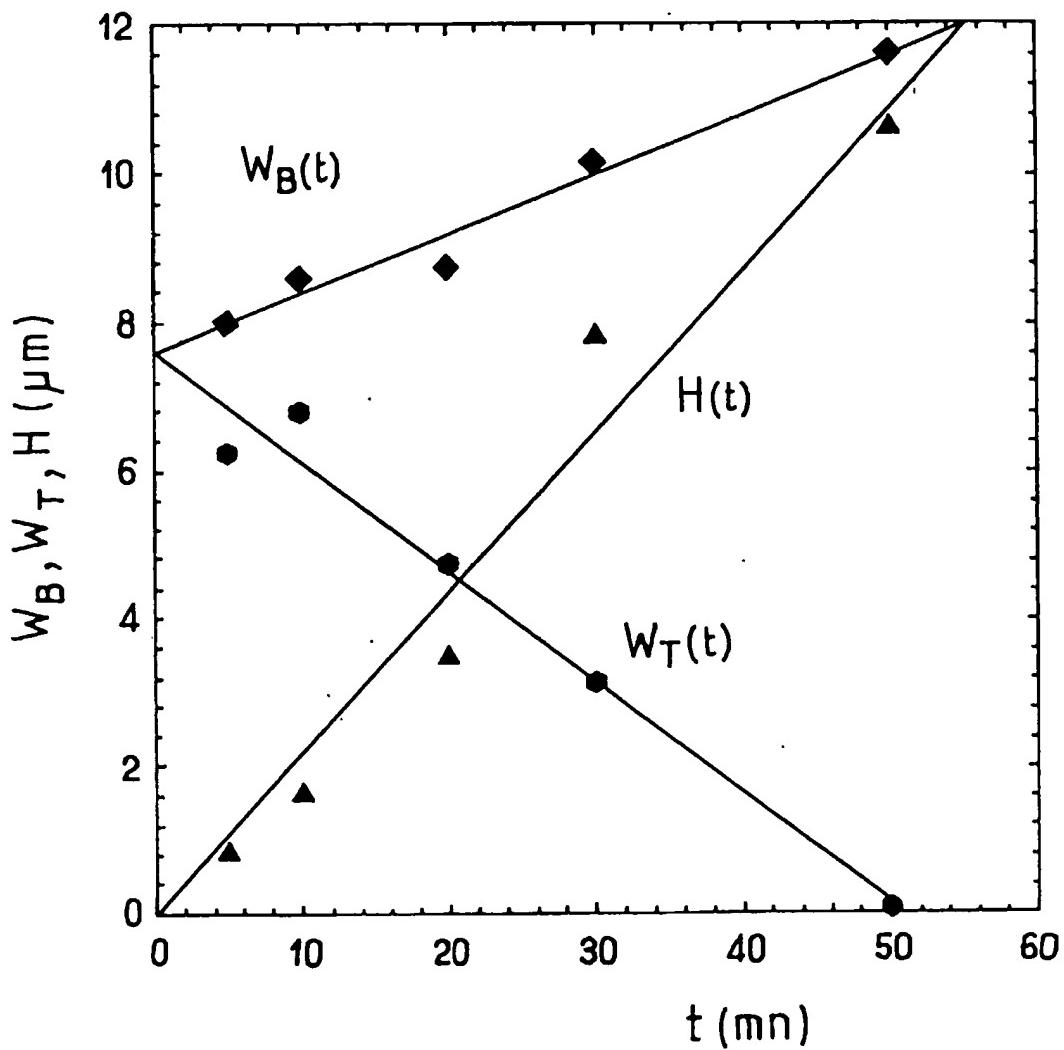


FIG. 3

3 / 6

FIG. 4

4 / 6

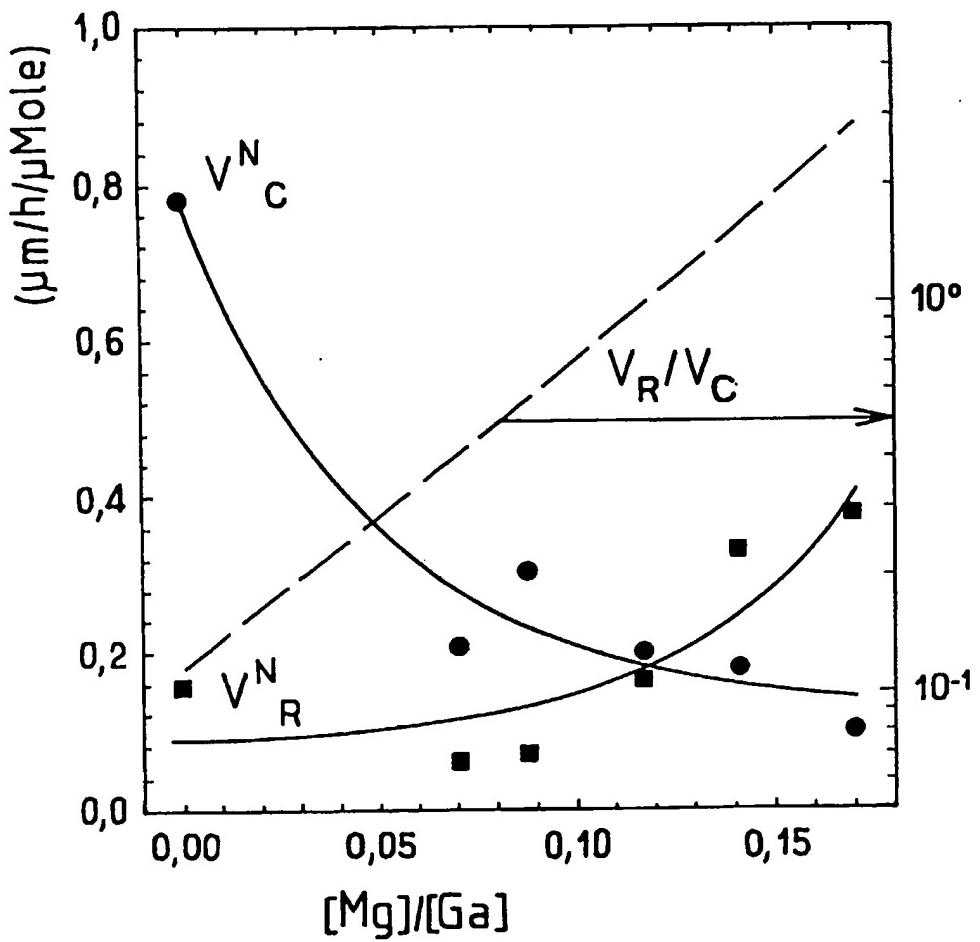


FIG.5

2769924

5 / 6

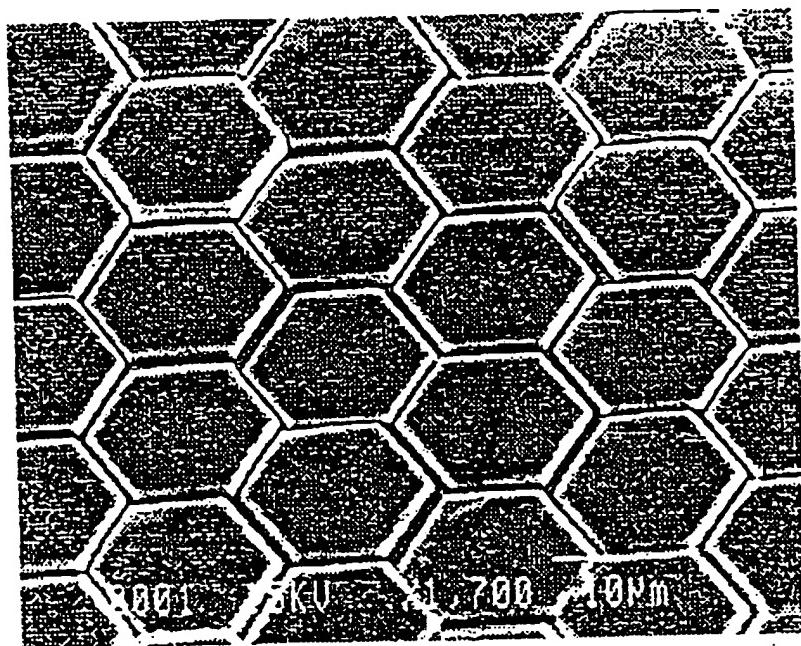


FIG. 6

2769924

6 / 6

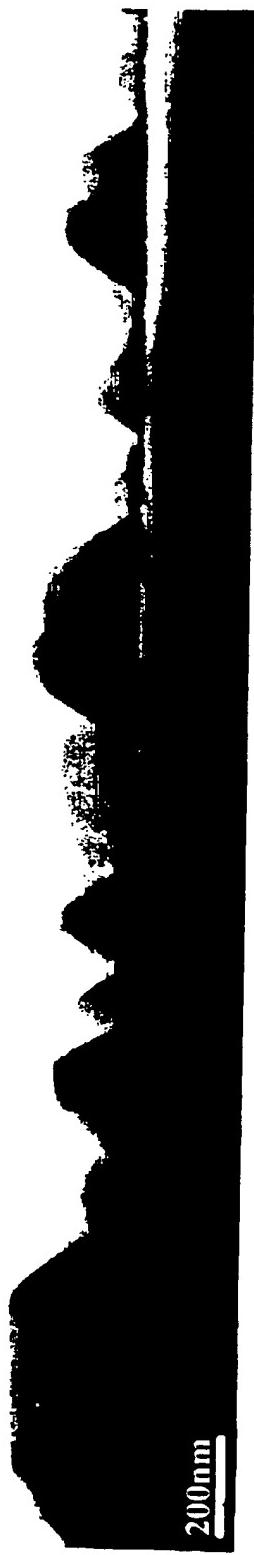


FIG.7

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 553652  
FR 9713096

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
Y	KAPOLNEK ET AL: "Selective area epitaxy of GaN for electron field emission devices" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH., vol. 170, no. 1-4, janvier 1997, AMSTERDAM NL, pages 340-343, XP004087130 * page 341; figure 1 *	1,2,5-8, 17,18
Y	EP 0 506 146 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 30 septembre 1992 * page 3, ligne 11 - ligne 23; figures 1,2A-F *	1,2,5-8, 17,18
Y,D	KATO ET AL.: "Selective growth of wurtzite GaN and Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapour phase epitaxy" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH., vol. 144, 1994, AMSTERDAM NL, pages 133-140, XP000483655 * le document en entier *	1,2,5-8, 17,18
A	MOLNAR ET AL.: "Growth of gallium nitride by hydride vapour phase epitaxy" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH., vol. 178, no. 1-2, juin 1997, AMSTERDAM NL, pages 147-156, XP004084981 * page 150 *	1 C30B H01L
A	WO 96 42114 A (UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA) 27 décembre 1996	---
A	EP 0 711 853 A (JAPAN ENERGY CORPORATION) 15 mai 1996	---
		-/-
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	11 juin 1998	Cook, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
EPO FORM 1503 (MARS 2002) (PAC13)		

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2769924

N° d'enregistrement  
nationalFA 553652  
FR 9713096

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 284 437 A (CANON K.K.) 28 septembre 1988 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (InLCL6)
1		
	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	11 juin 1998	Cook, S
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		